

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/019239

International filing date: 19 October 2005 (19.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-104691
Filing date: 31 March 2005 (31.03.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 09 December 2005 (09.12.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2005年 3月31日

出 願 番 号
Application Number: 特願2005-104691

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2005-104691

出 願 人
Applicant(s): 富士重工業株式会社

2005年11月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】	特許願
【整理番号】	Y1050651
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01G 9/04
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿1-7-2 富士重工業株式会社内
【氏名】	田▼さき▲ 信一
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿1-7-2 富士重工業株式会社内
【氏名】	安東 信雄
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿1-7-2 富士重工業株式会社内
【氏名】	永井 満
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿1-7-2 富士重工業株式会社内
【氏名】	白髪 充朗
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿1-7-2 富士重工業株式会社内
【氏名】	松井 恒平
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿1-7-2 富士重工業株式会社内
【氏名】	羽藤 之規
【特許出願人】	
【識別番号】	000005348
【氏名又は名称】	富士重工業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100090918
【弁理士】	
【氏名又は名称】	泉名 謙治
【電話番号】	03-3256-1397
【連絡先】	担当
【選任した代理人】	
【識別番号】	100082887
【弁理士】	
【氏名又は名称】	小川 利春
【選任した代理人】	
【識別番号】	100072774
【弁理士】	
【氏名又は名称】	山本 量三
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	102809
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

正極、負極および電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒液を備え、正極活物質がリチウムイオンおよび／またはアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、かつ負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2.0 V以下となるリチウムイオンキャパシタであって、正極集電体および負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を備え、セパレータを介して交互に積層した正極と負極で電極ユニットを構成し、セルは2個以上の電極ユニットで構成され、電極ユニット間にリチウムイオン供給源が配置されており、リチウムイオン供給源と負極および／または正極との電気化学的接触により予め負極および／または正極にリチウムイオンが担持されることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 2】

さらに、セルの端部に位置する電極ユニットの一方または両方の外側にもリチウムイオン供給源が備えられることを特徴する請求項 1 に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 3】

リチウムイオン供給源の集電体が表裏面を貫通する孔を備えていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 4】

リチウムイオン供給源は、集電体の片面または両面にリチウムイオン供給源を圧着して形成されていることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 5】

電極ユニットの最外部はセパレータであり、その内側は負極であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 6】

正極活物質が、(1) 活性炭、(2) 導電性高分子、(3) 芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)のいずれかである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 7】

負極活物質が、(1) 黒鉛、(2) 難黒鉛化炭素、(3) 芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)のいずれかである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 8】

電極ユニットの外側がテープで止められていることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 9】

負極活物質は、正極活物質に比べて、単位重量あたりの静電容量が3倍以上を有し、かつ正極活物質の重量が負極活物質の重量より大きいことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオンキャパシタ

【技術分野】

【0001】

本発明は、エネルギー密度、出力密度が高い高容量のリチウムイオンキャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極に LiCoO_2 等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。この電池は、電池組立後、充電することにより正極のリチウム含有金属酸化物から負極にリチウムイオンを供給し、更に放電では負極からリチウムイオンを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池であり、負極にリチウム金属を使用せずリチウムイオンのみが充放電に関与することから、リチウムイオン二次電池と呼ばれ、リチウム金属を用いるリチウム電池とは区別されている。この電池は、高電圧及び高容量、高安全性を有することを特長としている。

【0003】

また、環境問題がクローズアップされる中、太陽光発電や風力発電によるクリーンエネルギーの貯蔵システムや、ガソリン車に代わる電気自動車用またはハイブリッド電気自動車用の電源の開発が盛んに行われている。さらに、最近ではパワーウィンドウやIT関連機器など車載装置や設備が高性能・高機能化してきたこともあり、エネルギー密度、出力密度の点から新しい電源が求められるようになってきている。

【0004】

こうした高エネルギー密度、高出力特性を必要とする用途に対応する蓄電装置として、近年、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタの蓄電原理を組み合わせた、ハイブリッドキャパシタと呼ばれる蓄電装置が注目されている。その一つとして、リチウムイオンを吸蔵、脱離し得る炭素材料に、予め化学的方法または電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵、担持（以下、ドーピングということもある）させて、負極電位を下げることによりエネルギー密度を大幅に大きくできる炭素材料を負極に用いる有機電解質キャパシタが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

この種の有機電解質キャパシタでは、高性能が期待されるものの、負極に予めリチウムイオンをドーピングさせる場合に、極めて長時間を要することや負極全体にリチウムイオンを均一に担持させることに問題を有し、特に電極を捲回した円筒型装置や複数枚の電極を積層した角型電池のような大型の高容量セルでは、実用化は困難とされていた。

【0006】

このような問題の解決方法として、正極集電体および負極集電体がそれぞれ表裏面に貫通する孔を備え、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能であり、負極あるいは正極と対向して配置されたリチウム金属との電気化学的接触により負極にリチウムイオンが担持される有機電解質電池が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【0007】

該有機電解質電池においては、電極集電体に表裏面を貫通する孔を設けることにより、リチウムイオンが電極集電体に遮断されることなく電極の表裏間を移動できるため、積層枚数の多いセル構成の蓄電装置においても、該貫通孔を通じて、リチウム金属近傍に配置された負極だけでなくリチウム金属から離れて配置された負極にもリチウムイオンを電気化学的に担持させることが可能となる。

【0008】

【特許文献1】 特開平8-107048号公報（第2頁第2欄38行～47行）

【特許文献2】 国際公開番号W098/033227号公報（第11頁4行～第12頁27行）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述のように、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料等に予めリチウムイオンを吸蔵させた負極は、負極が電気二重層キャパシタに用いられる活性炭よりも電位が卑になるので、正極活性炭と組み合わせたセルの耐電圧は向上し、また負極の容量は活性炭に比較し非常に大きいため、該負極を備えた有機電解質キャパシタ（リチウムイオンキャパシタ）はエネルギー密度が高くなる。

【0010】

上記リチウムイオンキャパシタにおいて、セルは正極と負極とをセパレータを介して交互に積層した電極積層体として構成され、負極にはこの電極積層体の外部に配置したリチウム金属からリチウムイオンが電極集電板の貫通孔を通して順次ドーピングされる。そのため、セルを構成する電極の積層枚数が多くなるほど、リチウムイオンを負極に予めドーピングするのに要する時間が長くなる。積層枚数が例えば10～20枚程度のときは、電極積層体の最外部に1枚または2枚のリチウム金属を配置することにより、すなわち例えば水平方向に積層された電極積層体の上部もしくは下部または上下部にリチウム金属を配置することにより、それほど長期間を要しないで所定量のリチウムイオンをドーピングできる。しかし、電極の積層枚数がこれより多くなると、最適な条件下であってもリチウムイオンのドーピングに、長時間（例えば30日以上）が必要となるため、工業的に不都合が生じる。

【0011】

つまり、従来のリチウムイオンキャパシタでは、電極積層体の上部もしくは下部または上下部に配置したリチウム金属から負極にリチウムイオンをドーピングするセル構造となっているため、リチウム金属の配置枚数を増やすことが実質的に困難である。このためこのままで電極の積層枚数を増加すると、前記したようにリチウムイオンのドーピングに長時間が必要となり、またドーピング時間の短縮を図ろうとすると、電極の積層枚数を減らさなければならなかった。その結果、例えば電気自動車用や自動車の電装設備用などの電源のように、エネルギー密度が大きく大容量、高出力特性が求められる用途に対応できる蓄電装置の実現が困難であった。

【0012】

なお、正極および負極を積層してセルを構成する際に、積層する電極の途中にリチウム金属を配置することが提案されているが、セルの組み立て作業が煩雑となるために生産性が低下し、満足できるものでなかった。

【0013】

本発明は、セパレータを介して正極、負極を交互に積層して予め電極ユニットを構成し、セルを2個以上の電極ユニットで構成し、その電極ユニット間にリチウム金属を配置することによって、製造が容易で高容量かつ高耐電圧のリチウムイオンキャパシタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記課題を解決するため、本発明者らは、負極へのリチウムイオンのドーピングについて鋭意研究を進め、正極、負極をセパレータを介して交互に積層して予め電極ユニットを構成し、セルを2個以上の電極ユニットで構成する際に、電極ユニット間にリチウム金属を配置することにより、セル化が容易になると共に負極にリチウムイオンをできるだけ短時間でむらなくドーピングできることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、次の通りである。

【0015】

(1) 正極、負極および電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒液を備え、正極活物質がリチウムイオンおよび／またはアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、かつ負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極および負極電位が2.0V以下となるリチウムイオンキャパシタであって、正極

集電体および負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を備え、セパレータを介して交互に積層した正極と負極で電極ユニットを構成し、セルは2個以上の電極ユニットで構成され、電極ユニット間にリチウムイオン供給源が配置されており、リチウムイオン供給源と負極および／または正極との電気化学的接触により予め負極および／または正極にリチウムイオンが担持されることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

(2) さらに、セルの端部に位置する電極ユニットの一方または両方の外側にもリチウムイオン供給源が備えられることを特徴とする上記(1)のリチウムイオンキャパシタ。

(3) リチウムイオン供給源の集電体が表裏面を貫通する孔を備えていることを特徴とする上記(1)または(2)のリチウムイオンキャパシタ。

(4) リチウムイオン供給源は、集電体の片面または両面にリチウムイオン供給源を圧着して形成されていることを特徴とする上記(1)、(2)または(3)のリチウムイオンキャパシタ。

(5) 電極ユニットの最外部はセパレータであり、その内側は負極であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかのリチウムイオンキャパシタ。

(6) 正極活物質が、(1) 活性炭、(2) 導電性高分子、(3) 芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)のいずれかである上記(1)～(5)のいずれかのリチウムイオンキャパシタ。

(7) 負極活物質が、(1) 黒鉛、(2) 難黒鉛化炭素、(3) 芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)のいずれかである上記(1)～(6)のいずれかのリチウムイオンキャパシタ。

(8) 電極ユニットの外側がテープで止められていることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかのリチウムイオンキャパシタ。

(9) 負極活物質は、正極活物質に比べて、単位重量あたりの静電容量が3倍以上を有し、かつ正極活物質の重量が負極活物質の重量より大きいことを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかのリチウムイオンキャパシタ。

【発明の効果】

【0016】

本発明のリチウムイオンキャパシタにおいては、正極と負極を短絡させた後の正極電位および負極電位が2.0V以下となっており、正極集電体および負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を備え、正極、負極をセパレータを介して交互に積層してなる電極ユニットの間にリチウムイオン供給源が配置され、リチウムイオン供給源と負極および／または正極との電気化学的接触により予め負極および／または正極にリチウムイオンが担持されているので、本セルの充電により負極の電位は低くなり、かつ静電容量が増大することによって、更にセルを構成する電極枚数の増加が容易になることによって、エネルギー密度、出力密度が高い大容量の大型蓄電装置を得ることができる。これにより、電気自動車用や自動車の電装設備用などの電源のように高容量、高出力特性が求められる用途に対応できる蓄電装置が実現可能となる。

【0017】

さらに、負極および／または正極に担持させるリチウムイオン供給源を電極ユニットの間に配置することにより、セル設計上の自由度及び量産性の向上を可能とするとともに、優れた充放電特性が得られる。

【0018】

また、電極ユニット間にもリチウムイオン供給源を配置するセル構造になっているので、1層のリチウムイオン供給源でドーピングする電極の積層枚数を少なくし、負極および／または正極にリチウムイオンを短時間でむらなくドーピングできるため、高品質のリチウムイオンキャパシタを効率よく製造できる。

【0019】

さらに、セルは、セパレータを介して正極、負極を交互に積層して構成した2個以上の

電極ユニットを組み立てることによりできるので、セル化の作業性が改善できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明のリチウムイオンキャパシタ（以下、LICということもある）は、正極、負極、および電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機電解液を備え、正極活物質がリチウムイオンおよび／またはアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、かつ負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2.0V (Li / Li^+ 、以下同じ) 以下を有している。

【0021】

従来の電気二重層キャパシタでは、通常、正極と負極に同じ活物質（主に活性炭）をほぼ同量用いている。この活物質はセルの組立時には約3Vの電位を有しており、キャパシタを充電することにより、正極表面にはアニオンが電気二重層を形成して正極電位は上昇し、一方負極表面にはカチオンが電気二重層を形成して電位が降下する。逆に、放電時には正極からアニオンが、負極からはカチオンがそれぞれ電解液中に放出されて電位はそれぞれ下降、上昇し、3V近傍に戻ってくる。このように通常の炭素材料は約3Vの電位を有しているため、正極、負極ともに炭素材料を用いた有機電解質キャパシタは、正極と負極を短絡させた後の正極および負極の電位はいずれも約3Vとなる。

【0022】

これに対し、本発明のLICでは上記したように正極と負極を短絡した後の正極および負極の電位は2.0V以下である。すなわち、本発明では正極にリチウムイオンおよび／またはアニオンを可逆的に担持可能な活物質を用い、また負極にリチウムイオンを可逆的に担持可能な活物質を用い、正極と負極を短絡させた後に正極と負極の電位が2.0V以下になるように、負極および／または正極に予めリチウムイオンを担持させている。

【0023】

なお、本発明で、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2V以下とは、以下の（A）又は（B）の2つのいずれかの方法で求められる正極の電位が2V以下の場合をいう。即ち、（A）リチウムイオンによるドーピングの後、キャパシタセルの正極端子と負極端子を導線で直接結合させた状態で12時間以上放置した後に短絡を解除し、0.5～1.5時間内に測定した正極電位、（B）充放電試験機にて12時間以上かけて0Vまで定電流放電させた後に正極端子と負極端子を導線で結合させた状態で12時間以上放置した後に短絡を解除し、0.5～1.5時間内に測定した正極電位。

【0024】

また、本発明において、正極と負極とを短絡させた後の正極電位が2.0V以下というのは、リチウムイオンがドーピングされたすぐ後だけに限られるものではなく、充電状態、放電状態あるいは充放電を繰り返した後に短絡した場合など、いずれかの状態で短絡後の正極電位が2.0V以下となることである。

【0025】

本発明において、正極と負極とを短絡させた後の正極電位が2.0V以下になるということに関し、以下に詳細に説明する。上述のように活性炭や炭素材は通常3V (Li / Li^+) 前後の電位を有しており、正極、負極ともに活性炭を用いてセルを組んだ場合、いずれの電位も約3Vとなるため、短絡しても正極電位はかわらず約3Vである。また、正極に活性炭、負極にリチウムイオン二次電池にて使用されている黒鉛や難黒鉛化炭素のような炭素材を用いた、いわゆるハイブリットキャパシタの場合も同様であり、いずれの電位も約3Vとなるため、短絡しても正極電位はかわらず約3Vである。正極と負極の重量バランスにもよるが充電すると負極電位が0V近傍まで推移するので、充電電圧を高くすることが可能となるため高電圧、高エネルギー密度を有したキャパシタとなる。一般的に充電電圧の上限は正極電位の上昇による電解液の分解が起こらない電圧に決められるので、正極電位を上限にした場合、負極電位が低下する分、充電電圧を高めることが可能となるのである。しかしながら、短絡時に正極電位が約3Vとなる上述のハイブリットキャパシタでは、正極の上限電位が例えば4.0Vとした場合、放電時の正極電位は3.0Vま

であり、正極の電位変化は1.0 V程度と正極の容量を充分利用できていない。更に、負極にリチウムイオンを挿入（充電）、脱離（放電）した場合、初期の充放電効率が低い場合が多く、放電時に脱離できないリチウムイオンが存在していることが知られている。これは、負極表面にて電解液の分解に消費される場合や、炭素材の構造欠陥部にトラップされる等の説明がなされているが、この場合正極の充放電効率に比べ負極の充放電効率が低くなり、充放電を繰り返した後にセルを短絡させると正極電位は3 Vよりも高くなり、さらに利用容量は低下する。すなわち、正極は4.0 Vから2.0 Vまで放電可能であるところ、4.0 Vから3.0 Vまでしか使えない場合、利用容量として半分しか使っていないこととなり、高電圧にはなるが高容量にはならないのである。

【0026】

ハイブリットキャパシタを高電圧、高エネルギー密度だけでなく、高容量そして更にエネルギー密度を高めるためには、正極の利用容量を向上させることが必要である。短絡後の正極電位が3.0 Vよりも低下すればそれだけ利用容量が増え、高容量になるということである。2.0 V以下になるためには、セルの充放電により充電される量だけでなく、別途リチウム金属などのリチウムイオン供給源から負極にリチウムイオンを充電することが好ましい。正極と負極以外からリチウムイオンが供給されるので、短絡させた時には、正極、負極、リチウム金属の平衡電位になるため、正極電位、負極電位ともに3.0 V以下になる。リチウム金属の量が多くなる程に平衡電位は低くなる。負極材、正極材が変われば平衡電位も変わるので、短絡後の正極電位が2.0 V以下になるように、負極材、正極材の特性を鑑みて負極に担持させるリチウムイオン量の調整が必要である。

【0027】

本発明のリチウムイオンキャパシタにおいて、正極と負極を短絡させた後の正極電位が2.0 V以下になるとは、正極と負極を短絡させた状態で長時間放置した後の正極電位が2.0 V以下であることを意味し、次の測定方法によって定義される。すなわち、セルの正極端子と負極端子を導線で直接結合させた状態で12時間以上放置した後に短絡を解除し、0.5～1.5時間内に測定した正極電位、もしくは充放電試験機にて12時間以上かけて0 Vまで定電流放電させた後に正極端子と負極端子を導線で結合させた状態で12時間以上放置した後に短絡を解除し、0.5～1.5時間内に測定した正極電位のいずれかが2.0 V以下の場合、正極と負極を短絡させた後の正極電位が2.0 V以下であると判断する。

【0028】

本発明のLICにおいて、正極と負極を短絡させた後の正極電位が2.0 V以下になるということは、上記したように該LICの正極および負極以外から正極および／又は負極にリチウムイオンが供給されているということである。リチウムイオンの供給は負極と正極の片方あるいは両方いずれでもよいが、例えば正極に活性炭を用いた場合、リチウムイオンの担持量が多くなり正極電位が低くなると、リチウムイオンを不可逆的に消費してしまい、セルの容量が低下するなどの不具合が生じる場合があるので、負極と正極への供給するリチウムイオンの量は不具合が生じないよう適宜制御が必要である。

【0029】

また、正極と負極を短絡させた後の正極電位が2.0 Vよりも高い場合は、正極および／又は負極に供給されたリチウムイオンの量が少ないためセルのエネルギー密度は小さい。リチウムイオンの供給量が多くなるほどに正極と負極を短絡させた後の正極電位は低くなりエネルギー密度は向上する。高いエネルギー密度を得るには2.0 V以下が好ましく、更に高いエネルギー密度を得るには1.0 V (Li / Li^+) 以下が好ましい。また、正極電位が1.0 Vを下回ると正極活物質にもよるが、ガス発生や、リチウムイオンを不可逆的に消費してしまう等の不具合が生じるため、正極電位の測定が困難となる。また、正極電位が低くなりすぎる場合、負極重量が過剰ということであり、逆にエネルギー密度は低下する。一般的には0.1 V以上であり、好ましくは0.3 V以上である。

【0030】

なお、本発明において静電容量、容量は次のように定義する。セルの静電容量とは、セ

ルの放電カーブの傾きを示し単位はF（ファラッド）、セルの単位重量当たりの静電容量とはセルの静電容量をセル内に充填している正極活物質重量と負極活物質重量の合計重量にて割った値であり、単位はF/g、正極の静電容量とは正極の放電カーブの傾きを示し単位はF、正極の単位重量当たりの静電容量とは正極の静電容量をセル内に充填している正極活物質重量にて割った値であり、単位はF/g、負極の静電容量とは負極の静電容量をセル内に充填している負極活物質重量にて割った値であり、単位はF/gである。

【0031】

更に、セル容量とかセルの放電開始電圧と放電終了電圧の差、すなわち電圧変化量とセルの静電容量の積であり単位はC（クーロン）であるが、1Cは1秒間に1Aの電流が流れたときの電荷量であるので、本特許においては換算してmAh表示することとした。正極容量とは放電開始時の正極電位と放電終了時の正極電位の差（正極電位変化量）と正極の静電容量の積であり単位はCまたはmAh、同時に負極容量とは放電開始時の負極電位と放電終了時の負極電位の差（負極電位変化量）と負極の静電容量の積であり単位はCまたはmAhである。これらセル容量と正極容量、負極容量とは一致する。

【0032】

次に、本発明のリチウムイオンキャパシタの構成を図面に従って説明する。以下に示す図面は本発明の好ましい実施の態様を例示したものであり、本発明はこれに限定されない。図1は本発明のLIC（以下、セルということもある）を構成する電極ユニットの正面図であり、図2はこの電極ユニットを3個用いて構成されるセルの模式図である。本発明においてセルは、図2に示すように正極1、負極2をセパレータ3を介して交互に積層して電極ユニット10を構成し、次いで3個の電極ユニット10を積層して組立て、該電極ユニット間にリチウムイオン供給源としてリチウム金属（リチウム極）4を配置して構成される。そして、このように構成されたセルは図5に示すように外側を外装容器6で包囲し、その内部にリチウムイオンを移送可能な電解液（電解質）を注入して封止し、この状態で所定時間（例えば10日間）放置しておくことにより、リチウム金属4を負極2に予めリチウムイオンとしてドーピングすることができる。

【0033】

セルを構成する電極ユニット10の個数は2個以上であれば、使用する電極ユニットの電極の積層枚数やセルの大きさ（容量）などにより変わりが特定されないが、電極ユニットの電極積層枚数をできるだけ少なくし、その分を電極ユニットの個数を増してリチウムイオンのドーピング時間を短縮したり、大容量セルを得るためには、3個以上が好ましく、通常は2～4個程度である。このように電極ユニットの電極積層枚数を少なくして電極ユニット数を増すことにより、大容量のセルをリチウムイオンの短いドーピング時間で得ることができる。本例では電極ユニット10を水平方向に積層して外装容器6に収容しているが、電極ユニット10は縦方向で外装容器6に収容してもよい。

【0034】

なお、本発明において、「正極」とは放電の際に電流が流出し、充電の際に電流が流入する側の極、「負極」とは放電の際に電流が流入し、充電の際に電流が流出する側の極を意味する。

【0035】

図1に示すように上記電極ユニット10は、正極集電体1a上に形成された正極1と、負極集電体2a上に形成された負極2とを、互いに直接接しないようにセパレータ3を介して交互に積層して構成されている。この場合、電極ユニット10を構成する正極1および負極2は限定されないが、各層とも3層以上が好ましく、通常は10～20層程度である。

【0036】

図3は、電極ユニット10の中間部に積層される負極2を一部を切り欠いて示したものである。電極ユニット10の中間部に積層される負極2は、図示のように負極集電体2aの両面上に負極活物質層によって形成されるのが好ましい。しかし、負極集電体2aの片面上だけに負極2を形成することもできる。図示はしないが、正極1は正極活物質層で形

成する点を除いて負極2と同じようにして形成できる。

【0037】

負極集電体2aは図3に示すように表裏面を貫通する孔11が設けられた多孔材で、その側端部の一部に取出し部9を備えている。このような構造は正極集電体1aも同じである。負極集電体2aと正極集電体1aに孔11が設けられている多孔材を用いることによって、貫通孔を通してリチウムイオンは自由に各極間を移動できる。集電体に設ける孔の形状は特定されない。

【0038】

一方、電極ユニット間に配置されるリチウム金属4は、リチウム極集電体4aの好ましくは両面にリチウム金属を圧着して貼り付けし形成されている。このリチウム極集電体4aは、リチウム金属を圧着しやすくし、さらにリチウムイオンが通りぬけできるように多孔構造であることが好ましく、その側端部の一部に負極接続端子に接続するための取出し部を備えている。

【0039】

本発明の電極ユニット10において、その最外部はセパレータ3であるのが好ましい。すなわち図1において電極ユニット10の上下部はセパレータ3であるのが好ましく、更に該セパレータの内側は負極2であるのが好ましい。電極ユニット10の最外部をセパレータ3にすることによって、電極にリチウム金属4が直接に接触するのを回避して電解液の注液後の急激なドーピングによる電極表面へのダメージを防げる、電極をセパレータ3で覆って保護できる、電極表面への不純物の付着を防げる、などの利点が得られる。また、該セパレータ3の内側を負極2にし、電極ユニットの外側を負極2にすることによって、負極2とリチウム金属4と短絡しても問題が無い等の利点が得られる。

【0040】

電極ユニット10を構成する正極1、負極2の積層枚数は限定されないが、積層枚数が過度に多くなると、セル組立後にリチウムイオンを予めドーピングする負極数が増加し、それに伴ってドーピング時間が長くなるので好ましくない。本例のようにリチウム金属4を電極ユニット10の間にのみ配置している場合には、特にセルの端部に設置される電極ユニットにおいてドーピング時間が長くなる。

【0041】

本発明において電極ユニット10は、図1に示すようにその外側をテープ5で止めることが好ましい。電極ユニット10の最外部にセパレータ3が積層されているときは、このセパレータの上から電極ユニットをテープで止めることができる。使用するテープ5としては、電解液に対し耐久性があり、電極その他に対して悪影響を与えないものであれば材質は限定されないが、リチウムイオンが移送できる多孔性のものが好ましく、セパレータ3と同質材料のものが最適に使用できる。

【0042】

テープ5の厚さや幅は特定されるものではないが、厚さが50～100 μ m程度、幅が5～10mm程度のものが、電極ユニットを安定して止めることができ、かつ作業性もよいので好ましい。テープの止め方には適宜の方法を用いることができる。また、電極ユニット10のテープ5で止める位置や数は、電極ユニットの大きさや使用するテープなどによって適宜選定すればよく限定されないが、例えば電極ユニットの幅が30～80mm程度のときは、本例のように2箇所電極ユニットを安定して止められる。

【0043】

図4は本発明の他の好ましい実施態様を示したものである。本例は、図示のようにセルを構成する電極ユニット10の間にリチウム金属4を配置するほかに、セルの端部に位置する電極ユニットの外側にもリチウム金属4を配置する例である。すなわち、本例のセルは3個の電極ユニットで構成しているので、リチウム金属4は電極ユニット間の2箇所とセルの上部と下部に設置する各電極ユニットの外側の2箇所（全部で4箇所）に配置される。電極ユニット10の構成および電極ユニットの間に配置されるリチウム金属は、前記の図2のものと実質的に同一であるが、電極ユニットの外側に配置するリチウム金属には、

図4に示すようにリチウム極集電体4aの片面に形成されたリチウム金属が使用されている。

【0044】

このようにリチウム金属4を密に配置することにより、負極2にリチウムイオンをむらなく、短時間でドーピングできる。更に、リチウム金属4のこのような配置は、セルを構成する電極ユニットの個数の増加を容易にし、電極ユニットが増加してもリチウムイオンのドーピングは影響を受けない。これにより、セルの設計の自由度が増大すると共に、大容量のリチウムイオンキャパシタの製造が容易となる。

【0045】

図6は、本発明の他の好ましい実施形態に係るリチウムイオンキャパシタの断面図を示す。本例は扁平した捲回状の電極ユニット10を使用する例で、2個の扁平した捲回状の電極ユニット10の間と、該電極ユニット10の外側にリチウム金属4を配置してセルを構成している。図6には外装容器の図示を省略している。この捲回状の電極ユニット10は、例えば正極集電体の両面に電極層を有する正極1と負極集電体の両面に電極層を有する負極2とをセパレータ3を介して楕円状に捲回し、この捲回体を両側から押しつぶすことによって得ることができる。したがって、かかる捲回した電極ユニットは、積層した電極ユニットに比べて製造が容易であるので、セルの生産性を向上できる。なお、このような捲回した電極ユニット10においても最外部は前記と同様な理由でセパレータ3であるのが好ましく、更に該セパレータ3の内側は負極であるのが好ましい。また、上記電極（正極1、負極2）の集電体およびリチウム極集電体4aとしては、積層した電極ユニットと同じように貫通孔を有する多孔体が使用される。

【0046】

以下に、本発明のリチウムイオンキャパシタを構成する主要素について順次説明する。本発明の正極集電体および負極集電体としては、一般に有機電解質電池などの用途で提案されている種々の材質を用いることができ、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等、負極集電体にはステンレス、銅、ニッケル等をそれぞれ好適に用いることができ、箔状、ネット状等各種形状のものを用いることができる。特に負極および／又は正極に予めリチウムイオンを担持させるためには、表裏面を貫通する孔を備えたものが好ましく、例えばエキスパンドメタル、パンチングメタル、金属網、発泡体、あるいはエッチングにより貫通孔を付与した多孔質箔等を挙げることができる。電極集電体の貫通孔は丸状、角状、その他適宜設定できる。

【0047】

更に好ましくは、電極を形成する前に、当該電極集電体の貫通孔を、脱落しにくい導電性材料を用いて少なくとも一部を閉塞し、その上に正極および負極を塗工し形成することにより、電極の生産性を向上させるとともに、電極の脱落によるキャパシタの信頼性低下の問題を解決し、更には、集電体を含む電極の厚さを薄くして、高エネルギー密度、高出力密度を実現できる。

【0048】

電極集電体の貫通孔の形態、数等は、後述する電解液中のリチウムイオンが電極集電体に遮断されることなく電極の表裏間を移動できるように、また、導電性材料によって閉塞し易いように、適宜設定することができる。

【0049】

この電極集電体の気孔率は、 $\{1 - (\text{集電体重量} / \text{集電体真比重}) / (\text{集電体見かけ体積})\}$ の比を百分率に換算して得られるものと定義する。本発明に用いる電極集電体の気孔率は、通常、10～79%、好ましくは20～60%である。電極集電体の気孔率や孔径は、セルの構造や生産性を考慮し、上述の範囲で適宜選定することが望ましい。

【0050】

上記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に担持できるものであれば特に限定されず、例えば黒鉛、難黒鉛化炭素、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセ

ン系有機半導体(PAS)等を挙げることができる。中でもPASは高容量が得られる点でより好ましい。PASに400mAh/gのリチウムイオンを担持(充電)させた後に放電させると650F/g以上の静電容量が得られ、また、500mAh/g以上のリチウムイオンを充電させると750F/g以上の静電容量が得られる。このことから、PASが非常に大きな静電容量を持つことがわかる。

【0051】

本発明の好ましい形態において、PASのようなアモルファス構造を有する活物質を負極に用いた場合、担持させるリチウムイオン量を増加させるほど電位が低下するので、得られる蓄電装置の耐電圧(充電電圧)が高くなり、また、放電における電圧の上昇速度(放電カーブの傾き)が低くなるため、求められる蓄電装置の使用電圧に応じて、リチウムイオン量は活物質のリチウムイオン吸蔵能力の範囲内にて適宜設定することが望ましい。

【0052】

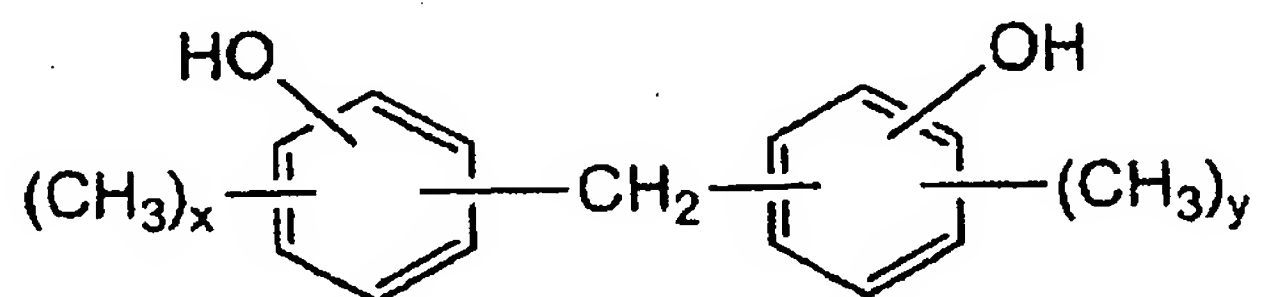
また、PASはアモルファス構造を有することから、リチウムイオンの挿入・脱離に対して膨潤・収縮といった構造変化がないためサイクル特性に優れ、またリチウムイオンの挿入・脱離に対して等方的な分子構造(高次構造)であるため、急速充電、急速放電にも優れた特性を有することから負極材として好適である。

【0053】

PASの前駆体である芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフェノール類を好適に用いることができる。例えば、下記式

【0054】

【化1】



(ここで、x及びyはそれぞれ独立に、0、1または2である)で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、あるいはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらの中でも、実用的にはフェノール類、特にフェノールが好適である。

【0055】

また、上記芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の一部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えばキシレン、トルエン、アニリン等で置換した変成芳香族系縮合ポリマー、例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもできる。更に、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーを用いることもでき、フラン樹脂も好適である。

【0056】

本発明においてPASは例えば上記芳香族系縮合ポリマーから次のようにして製造することもできる。すなわち、上記芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気下(真空も含む)中で400~800°Cの適当な温度まで徐々に加熱することにより、水素原子/炭素原子の原子比(以下H/Cと記す)が0.5~0.05、好ましくは0.35~0.10の不溶不融性基体を得ることができる。

【0057】

しかし、不溶不融性基体の製造方法はこれに限定されることなく、例えば、特公平3-24024号公報等に記載されている方法で、上記H/Cを有し、かつ600m²/g以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。

【0058】

本発明に用いる不溶不融性基体は、X線回折 ($\text{CuK}\alpha$) によれば、メイン・ピークの位置は 2θ で表して 24° 以下に存在し、また該メイン・ピークの他に $41\sim 46^\circ$ の間にブロードな他のピークが存在している。すなわち、上記不溶不融性基体は、芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造を有し、リチウムイオンを安定にドーピングすることができることから、リチウム蓄電装置用の活物質として好適する。

【0059】

本発明において負極活物質は、細孔直径 3 nm 以上で細孔容積を 0.10 ml/g 以上有するものが好ましく、その細孔直径の上限は限定されないが、通常は $3\sim 50\text{ nm}$ の範囲である。また、細孔容積の範囲についても特に限定されないが、通常 $0.10\sim 0.5\text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.15\sim 0.5\text{ ml/g}$ である。

【0060】

本発明において負極は、上記の炭素材料やPAS等の負極活物質粉末から負極集電体上に形成されるが、その方法は特定されず既知の方法が使用できる。具体的には、負極活物質粉末、バインダーおよび必要に応じて導電性粉末を水系または有機溶媒中に分散させてスラリーとし、該スラリーを前記集電体に塗布するか、または上記スラリーを予めシート状に成形し、これを集電体に貼り付けることによって形成できる。ここで使用されるバインダーとしては、例えばSBR等のゴム系バインダーやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の合フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。中でもフッ素系バインダーが好ましく、特にフッ素原子/炭素原子の原子比(以下、 F/C とする)が 0.75 以上、 1.5 未満であるフッ素系バインダーを用いることが好ましく、 0.75 以上、 1.3 未満のフッ素系バインダーが更に好ましい。バインダーの使用量は、負極活物質の種類や電極形状等により異なるが、負極活物質に対して $1\sim 20$ 重量%、好ましくは $2\sim 10$ 重量%である。

【0061】

また、必要に応じて使用される導電性材料としては、アセチレンブラック、グラファイト、金属粉末等が挙げられる。導電性材料の使用量は負極活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、負極活物質に対して $2\sim 40$ 重量%の割合で加えるのが適当である。なお、負極活物質の厚さは、セルのエネルギー密度を確保できるように正極活物質との厚さのバランスで設計されるが、セルの出力密度とエネルギー密度、工業的生産性等を考慮すると、集電体の片面で通常、 $15\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0062】

本発明のLICにおいて、正極は、リチウムイオンおよび/又は、例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に把持できる正極活物質を含有する。

【0063】

上記正極活物質としては、リチウムイオンおよび/又はアニオンを可逆的に担持できるものであれば特に限定されず、例えば活性炭、導電性高分子、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子/炭素原子の原子比が $0.05\sim 0.50$ であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)等を挙げることができる。

【0064】

なお、上記正極活物質を用いて正極集電体に正極を形成する方法は、前記した負極の場合と実質的に同じであるので、詳細な説明は省略する。

【0065】

また、本発明のLICでは、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きいのが好ましい。使用する正極の静電容量を考慮して負極へのリチウムイオンの充填量(ブレード量)を適切に制御することにより、正極単位重量当たり静電容量の3倍以上の静電容量を確保し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも重くすることができる。これにより、従来の電気二重層キャパシタよりも高電圧かつ高容量のキャパシタが得られる。さらに、正極の単位重量当たりの静電容量よりも大きい単位重量当たりの静電容

量を持つ負極を用いる場合には、負極の電位変化量を変えずに負極活物質重量を減らすことが可能となるため、正極活物質の充填量が多くなりセルの静電容量および容量を大きくできる。正極活物質重量は負極活物質重量に対して大きいことが好ましいが、1.1倍～10倍であることが更に好ましい。1.1倍未満であれば容量差が小さくなり、10倍を超えると逆に容量が小さくなる場合もあり、また正極と負極の厚み差が大きくなり過ぎるのでセル構成上好ましくない。

【0066】

本発明のLICに用いる電解質としては、リチウムイオンを移送可能な電解質を用いる。このような電解質は、通常液状であってセパレータに含浸できるものが好ましい。この電解質の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒電解質溶液を形成できる非プロトン性有機溶媒が好ましく使用できる。この非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。

【0067】

また、かかる溶媒に溶解させる電解質としては、リチウムイオンを移送可能で高電圧でも電気分解を起こさず、リチウムイオンが安定に存在できるものであれば使用できる。このような電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩を好適に用いることができる。

【0068】

上記の電解質及び溶媒は、十分に脱水された状態で混合して電解液とするが、電解液中の電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/l以上とすることが好ましく、0.5～1.5モル/lの範囲内とすることが更に好ましい。

また、セパレータとしては、電解液あるいは電極活物質等に対して耐久性のある連通気孔を有する電気伝導性のない多孔体等を用いることができる。このセパレータの材質としては、セルローズ（紙）、ポリエチレン、ポリプロピレン、などが挙げられ、既知のものが使用できる。これらの中でセルローズ（紙）が耐久性と経済性の点で優れている。セパレータの厚さは限定されないが、通常は20～50μm程度が好ましい。

【0069】

本発明のLICにおいて、2個以上の電極ユニットを横方向または縦方向に積層してセルを構成するとき、積層する各電極ユニット間、あるいは更にセルの両端部に位置する電極ユニットの一方または両方の外側には、負極および/又は正極に予めリチウムイオンを担持させるためのリチウムイオン供給源として、前記したようにリチウム金属が配置される。このリチウム金属としては、リチウム金属あるいはリチウム-アルミニウム合金のように、少なくともリチウム元素を含有し、リチウムイオンを供給することのできる物質を用いる。

【0070】

この場合、キャパシタ内部に配置させるリチウムイオン供給源の量（リチウム金属等のリチウムイオンを供給することのできる物質の重量）は、所定の負極の容量が得られるだけの量があれば充分であるが、それ以上の量を配置させた場合はリチウム金属から所定量だけ担持させた後、リチウム金属をキャパシタ内部に残しておいてもよい。ただし、安全性を考慮すれば必要量のみ配置し、全量を負極および/又は正極に担持させた方が好ましい。

【0071】

本発明において、リチウム金属は、導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に形成することが好ましい。ここで、リチウム極集電体となる導電性多孔体としては、ステンレスメッシュ等のリチウムイオン供給源と反応しない金属多孔体を用いることが好ましい。例えばリチウムイオン供給源としてリチウム金属を用い、リチウム極集電体としてステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用いる場合、リチウム金属の少なくとも一部、好ましくは

80重量%以上がリチウム極集電体の気孔部に埋め込まれていることが好ましい。これにより、リチウムイオンが負極に担持された後も、リチウム金属の消失によって電極間に生じる隙間が少なくなり、LICの信頼性をより確実に保持できる。

【0072】

リチウム金属をリチウム極集電体に形成する場合、リチウム金属は多孔体のリチウム極集電体の片面または両面に形成できる。つまり、電極ユニット間に配置するリチウム金属の場合には、リチウム極集電体の両面に圧着して形成するのが、リチウムイオンを負極にむらなく効率的に担持させるうえで好ましいが、リチウム金属をリチウム極集電体の片面のみに形成しても、リチウムイオンを多孔部を通じて反対側にも移送させ、負極に担持させることができるので、工程的には簡便で好ましい。しかし、セルの端部に位置する電極ユニットの外側に配置するリチウム金属では、電極ユニットの負極に対向する、リチウム極集電体の片面にだけ形成するのが好ましい。リチウム極集電体に圧着するリチウム金属の厚さは、負極に予め担持するリチウムイオン量を考慮して適宜決められるため限定されないが、通常リチウム極集電体の片面で約50～300 μm 程度である。

【0073】

本発明のLICの外装容器の材質は特に限定されず、一般に電池またはキャパシタに用いられている種々の材質を用いることができ、例えば鉄、アルミニウム等の金属材料、プラスチック材料、あるいはそれらを積層した複合材料等を使用できる。また、外装容器の形状も特に限定されず、円筒型や角型など、用途に応じて適宜選択することができる。LICの小型化、軽量化の観点からは、アルミニウムとナイロン、ポリプロピレンなどの高分子材料とのラミネートフィルムを用いたフィルム型の外装容器が好ましい。

【0074】

以下、本発明のLICの製造方法の一例を示す。LICの電極集電体の貫通孔は、導電性材料で塞がれても塞がれなくても良いが、本例では塞ぐ場合について説明する。電極集電体の貫通孔は、例えばカーボン系の導電性材料を用いてスプレー法などの公知の手法によって塞ぐことができる。

【0075】

次に、貫通孔を導電性材料で塞がれた電極集電体上に、正極、負極を形成する。正極は正極活物質をバインダー樹脂と混合してスラリーとし、正極集電体上にコーティングして乾燥させることにより形成する。負極も同様に、負極活物質をバインダー樹脂と混合してスラリーとし、負極集電体上にコーティングして乾燥させることにより形成する。

【0076】

リチウム極は、リチウム金属を導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に圧着することにより形成する。リチウム極集電体の厚さは10～200 μm 程度、リチウム金属の厚さは使用する負極活物質質量にもよるが、一般的には50～300 μm 程度である。

電極は乾燥させた後、セルの外装容器のサイズにあわせた幅にカットする。この際、端子溶接部として取出し部を有する形状にカットするのが好ましい。

ついで、電極を形成した電極集電体を、正極と負極とが互いに直接接触しないようにセパレータを挟み込みながら積層して電極ユニットを組み立てる。そして、その外側をテープで止める。このとき正極、負極の取出し部を所定の位置に揃えるようにする。

【0077】

組み立てた電極ユニットの正極集電体の取出し部と正極端子、負極集電体およびリチウム極集電体の取出し部と負極端子とをそれぞれ超音波溶接等により溶接する。

上記の電極ユニットを外装容器の内部へ電極ユニット間にリチウム金属を配置して2個以上積層し、その際好ましくは積層される電極ユニットの下部と上部にもリチウム金属を配置し、電解液注入口を残して熱融着等により外装容器を閉じる。外部端子は、外部回路と接続できるよう、少なくとも一部を外装容器の外部に露出させた状態とする。外装容器の電解液注入口から電解液を注入し、外装容器内部に電解液で充填した後、電解液注入口を熱融着等により閉じ、外装容器を完全に封止することにより、本発明のリチウムイオンキャパシタが得られる。

【0078】

電解液を注入すると、すべての負極とリチウム金属が電気化学的に接触し、リチウム金属から電解液中に溶出したリチウムイオンは時間の経過とともに負極に移動し、所定量のリチウムイオンが負極に担持される。負極へのリチウムイオンの担持に当たっては、負極へのリチウムイオンの浸入により生じるひずみで負極の変形が発生し、負極の平坦性が損なわれないように、外部から力を加えて拘束しておくような工夫をすることが好ましい。特に、フィルム型電池では、外装容器からの接圧が円筒型や角型電池のような金属ケースを用いた電池より弱いので、外部からの圧力を加えて正極、負極の平坦性をとることによりセル自身の歪みもなくなり、セル性能が向上し、好ましい。

【0079】

かくして、本発明の好ましい実施形態のLICは、正極にはリチウムイオンおよび／又はアニオンを可逆的に担持可能な活物質を用いており、そして電解質にはリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を用い、負極としては正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上の静電容量を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、負極にリチウムを予め担持させるリチウム金属がセルに設けられ、充電前の負極に予めリチウムイオンをドーピングできる。セルを2個以上の電極ユニットで構成し、該電極ユニットの間にリチウム金属を配置することにより、大容量のセルを簡便に組み立てることができる。

【0080】

また、正極の単位重量当たりの静電容量に対して大きな単位重量当たりの静電容量を持つ負極を用いたことにより、負極の電位変化量を変えずに負極活物質重量を減らすことが可能となるため、正極活物質の充填量が多くなりセルの静電容量および容量が大きくなる。また、負極の静電容量が大きいために負極の電位変化量が小さくなり、結果的に正極の電位変化量が大きくなりセルの静電容量および容量が大きくなる。

【0081】

さらに、従来の電気二重層キャパシタでは放電時に正極電位は約3Vまでしか電位が下がらないが、本発明のリチウムイオンキャパシタでは負極電位が低いことにより正極電位が3V以下まで低下できるので、従来の電気二重層キャパシタの構成より高容量になる。

【0082】

さらにまた、負極容量として必要な容量を得るために所定量のリチウムイオンを予め負極に担持させることにより、通常のキャパシタの使用電圧が2.3～2.7V程度であるのに対し、3V以上に高く設定でき、エネルギー密度が向上する。
以下具体的な実施例により詳細を説明する。

【実施例】

【0083】

(実施例1)

(負極1の製造法)

厚さ0.5mmのフェニール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500℃まで50℃/時間の速度で、更に10℃/時間の速度で660℃まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。かくして得られたPAS板をディスクミルで粉砕することにより、PAS粉体を得た。このPAS粉体のH/C比は0.21であった。

【0084】

次に、上記PAS粉体100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン80重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーを厚さ18μmの銅箔片面に固形分にして約7mg/cm²程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後PAS負極1を得た。

【0085】

(正極1の製造法)

市販の比表面積が1950m²/g活性炭粉末100重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液とを十分に混合するこ

とによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔片面に固形分にして約 $7\text{ mg}/\text{cm}^2$ 程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後正極 1 を得た。

【0086】

（正極 1 の単位重量当たりの静電容量測定）

上記正極を $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに切り出し、評価用正極とした。正極と対極として $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズ、厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ の金属リチウムを厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製不織布をセパレータとして介し模擬セルを組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1 モル/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。

【0087】

充電電流 1 mA にて 3.6 V まで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間 1 時間の後、 1 mA にて 2.5 V まで放電を行った。 $3.5\text{ V} \sim 2.5\text{ V}$ 間の放電時間より正極 1 の単位重量当たりの静電容量を求めたところ $92\text{ F}/\text{g}$ であった。

【0088】

（負極 1 の単位重量当たりの静電容量測定）

上記負極を $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに 4 枚切り出し、評価用負極とした。負極と対極として $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズ、厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ の金属リチウムを厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製不織布をセパレータとして介し模擬セルを組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1 モル/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。

【0089】

充電電流 1 mA にて負極活物質重量に対して $280\text{ mAh}/\text{g}$ 、 $350\text{ mAh}/\text{g}$ 、 $400\text{ mAh}/\text{g}$ 、 $500\text{ mAh}/\text{g}$ 分のリチウムを充電し、その後 1 mA にて 1.5 V まで放電を行った。放電開始後 1 分後の負極の電位から 0.2 V 電位変化する間の放電時間より負極 1 の単位重量当たりの静電容量を求めた。結果を表 1 に示す。

【0090】

【表 1】

充電量 (mAh/g)	280	350	400	500
負極 1 の単位重量当たりの静電容量 (F/g)	308	463	661	758

ここでの充電量は負極に流れた充電電流の積算値を負極活物質重量にて割った値であり、単位は mAh/g 。

【0091】

（負極 2 の製造法）

厚さ $32\text{ }\mu\text{m}$ （気孔率 50%）の銅製エキスパンドメタル（日本金属工業株式会社製）両面に上記負極 1 のスラリーをダイコーターにて成形し、プレス後負極全体の厚さ（両面の負極電極層厚さと負極集電体厚さの合計）が $148\text{ }\mu\text{m}$ の負極 2 を得た。

【0092】

（正極 2 の製造法）

厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ （気孔率 50%）のアルミニウム製エキスパンドメタル（日本金属工業株式会社製）両面に非水系のカーボン系導電塗料（日本アチソン株式会社製：EB-815）をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用集電体を得た。全体の厚み（集電体厚みと導電層厚みの合計）は $52\text{ }\mu\text{m}$ であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞された。上記正極 1 のスラリーをロールコーターにて該正極集電体の両面に成形し、プレス後正極全体の厚さ（両面の正極電極層厚さと両面の導電層厚さと正極集電体厚さの合計）が $312\text{ }\mu\text{m}$ の正極 2 を得た。

【0093】

（電極ユニットの作製）

厚さ $148\mu\text{m}$ の負極2と、厚さ $312\mu\text{m}$ の正極2を図3に示すような形状でそれぞれ、 $6.0\times7.5\text{cm}^2$ （端子溶接部を除く）にカットし、セパレータとして厚さ $35\mu\text{m}$ のセルロース／レーヨン混合不織布を用いて、正極集電体、負極集電体の端子溶接部がそれぞれ反対側になるよう配置し、正極、負極の対向面が20層になるよう積層した。最上部と最下部はセパレータを配置させて4辺をテープ止めし、電極ユニットを2ユニット得た。尚、各電極ユニットにはそれぞれ正極は10枚、負極は11枚用いた。正極活物質重量は負極活物質重量の1.4倍である。

【0094】

（セル1の作製）

リチウム極として、リチウム金属箔（ $82\mu\text{m}$ 、 $6.0\times7.5\text{cm}^2$ 、 100mAh/g 相当）を厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔の片面に圧着したものを2枚、両面に圧着したものを1枚得た。

【0095】

2つの電極ユニットの間に両面にリチウム金属を圧着したリチウム極を両電極ユニットに対向するように配置し、さらに上部と下部にリチウム金属を片面に圧着したリチウム極を配置することにより三極積層ユニットを得た。尚、リチウム金属を圧着した面を積層ユニットと対向するように配置した。続いて正極集電体の端子溶接部（20枚）、負極集電体の端子溶接部（22枚）をそれぞれ巾 50mm 、長さ 50mm 、厚さ 0.2mm のアルミニウム製正極端子及び銅製負極端子を20枚および22枚の端子溶接部の中心に挿入し超音波溶接して電極ユニットを得た。この際、端子溶接部の中心への正極端子および負極端子の挿入も電極ユニットに分かれているので容易であった。尚、リチウム極集電体の端子溶接部（2枚）は負極端子溶接部に抵抗溶接した。

【0096】

図5に示したように、電極ユニットを 13mm 深絞りした外装フィルムの内部へ設置し、外装ラミネートフィルムで覆い三辺を融着後、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3：4：1とした混合溶媒に、1モル／lの濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を真空含浸させた後、残り一辺を融着させ、フィルム型キャパシタを4セル組み立てた。尚、セル内に配置されたリチウム金属は負極活物質重量当たり 400mAh/g 相当である。

【0097】

（セルの初期評価）

セル組み立て後20日間放置後に1セル分解したところ、リチウム金属はいずれも完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量当たりに 660F/g の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極の静電容量は正極の静電容量の7.2倍となる。

【0098】

（セルの特性評価）

4000mA の定電流でセル電圧が 3.6V になるまで充電し、その後 3.6V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、 400mA の定電流でセル電圧が 1.9V になるまで放電した。この $3.6\text{V}-1.9\text{V}$ のサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。結果を表2に示す。ただし、データは3セルの平均である。

【0099】

【表2】

	容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例1	392	12.3

【0100】

上記測定終了後に正極と負極を短絡させ正極の電位を測定したところ、0.95 Vであり、2.0 V以下であった。正極と負極を短絡させた時の正極電位が2.0 V以下になるよう負極および／または正極に予めリチウムイオンを担持させることにより、高いエネルギー密度を有したキャパシタが得られた。

【0101】

(比較例1)

正極と負極の対向面が40層になるように積層する以外は実施例1と同様にして電極ユニットを得た。尚、電極ユニットには正極は20枚、負極は21枚用いた。正極活物質重量は負極活物質重量の1.4倍である。

【0102】

リチウム極として、リチウム金属箔(164 μm 、6.0 \times 7.5 cm^2 、200 mAh/g 相当)を厚さ20 μm の銅箔に圧着したものをを用い、負極と対向するように電極ユニットの上部および下部に各1枚配置し三極積層ユニットを得た。次に正極集電体の端子溶接部(20枚)、負極集電体の端子溶接部(21枚)をそれぞれ巾50 mm 、長さ50 mm 、厚さ0.2 mm のアルミニウム製正極端子及び銅製負極端子を20枚および21枚の端子溶接部の中心に挿入し超音波溶接した。尚、リチウム極集電体の端子溶接部(2枚)は負極端子溶接部に抵抗溶接した。端子溶接以降は実施例1と同様にしてフィルム型キャパシタを5セル組み立てた(セル内のリチウム金属はいずれも400 mAh/g 相当)。

【0103】

セル組み立て後20日間放置後に1セル分解したところ、初期の1/3程度のリチウム金属が残っていた。さらに20日間放置後に1セル分解したところ、リチウム金属は完全になくなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに660 F/g の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極の静電容量は正極の静電容量の7.2倍となる。

【0104】

実施例1と同様に4000 mA の定電流でセル電圧が3.6 V になるまで充電し、その後3.6 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、400 mA の定電流でセル電圧が1.9 V になるまで放電した。この3.6 V —1.9 V のサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。結果を表3に示す。ただし、データは3セルの平均である。

【0105】

【表3】

	容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
比較例1	390	12.2

【0106】

上記測定終了後に正極と負極を短絡させ正極の電位を測定したところ、0.95 V であり、2.0 V 以下であった。正極と負極を短絡させた時の正極電位が2.0 V 以下になるよう負極および／または正極に予めリチウムイオンを担持させることにより、高いエネルギー密度を有したキャパシタが得られた。

【0107】

正極20枚、負極21枚を1ユニットとしてその上部、下部にリチウム極を配置した構成ではセル容量、エネルギー密度は高いものの負極にリチウムイオンを担持させるのに長い時間を要した。また、端子溶接においては、20枚の端子溶接部の真中に端子を挿入することは実施例1のように電極ユニットに分かれていれば容易であったが、比較例1のように集電体にエキスパンドメタルを使用した電極を連続的に積層した場合は集電体同士が

絡まることが多く困難であった。したがって、積層枚数が多くなる場合には、実施例 1 のように電極ユニットを 2 分して 3 箇所（電極ユニットの間、および上部と下部）にリチウム極を配置させる方がリチウムイオンの担持時間が短く、端子溶接も簡便で望ましい。

【0108】

（比較例 2）

正極 20 枚と負極 21 枚の電極ユニットにおいて真中にリチウム金属箔（ $82\mu\text{m}$ 、 $6.0\times 7.5\text{cm}^2$ 、 100mAh/g 相当）を厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔の両面に圧着したリチウム極を配置して積層した後テープ止めをした以外は比較例 1 と同様にして三極電極積層ユニットを得た。正極活物質重量は負極活物質重量の 1.4 倍である。続いて上部と下部にリチウム金属箔（ $82\mu\text{m}$ 、 $6.0\times 7.5\text{cm}^2$ 、 100mAh/g 相当）を厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔の片面に圧着したリチウム極を配置し、さらにテープ止めをした。尚、リチウム金属を圧着した面を電極ユニットと対向するように配置した。次に正極集電体の端子溶接部（20 枚）、負極集電体の端子溶接部（21 枚）をそれぞれ巾 50mm 、長さ 50mm 、厚さ 0.2mm のアルミニウム製正極端子及び銅製負極端子を 20 枚および 21 枚の端子溶接部の中心に挿入し超音波溶接した。尚、リチウム極集電体の端子溶接部（2 枚）は負極端子溶接部に抵抗溶接した。端子溶接以降は実施例 1 と同様にしてフィルム型キャパシタを 4 セル組み立てた（セル内のリチウム金属は 400mAh/g 相当）。

【0109】

セル組み立て後 20 日間放置後に 1 セル分解したところ、リチウム金属は無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに 660F/g の静電容量を得るためのリチウムイオンが予備充電されたと判断した。

【0110】

実施例 1 と同様に 4000mA の定電流でセル電圧が 3.6V になるまで充電し、その後 3.6V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、 400mA の定電流でセル電圧が 1.9V になるまで放電した。この $3.6\text{V}-1.9\text{V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。結果を表 4 に示す。ただし、データは 3 セルの平均である。

【0111】

【表 4】

	容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
比較例 2	391	12.2

【0112】

上記測定終了後に正極と負極を短絡させ正極の電位を測定したところ、 0.95V であり、 2.0V 以下であった。正極と負極を短絡させた時の正極電位が 2.0V 以下になるよう負極および／または正極に予めリチウムイオンを担持させることにより、高いエネルギー密度を有したキャパシタが得られた。

【0113】

比較例 2 はセル容量、エネルギー密度も高く負極にリチウムを担持させる時間も短い、正極 20 枚、負極 21 枚を積層する途中にリチウム極を配置することは製造工程としては煩雑であり、また多数の電極を積層したユニットをテープで固定しても電極がずれやすく正極と負極が短絡する等の不良が発生しやすい。また、端子溶接においては、比較例 1 と同様に困難であった。したがって、積層枚数が多くなる場合、積層枚数が半分のユニットを 2 ユニット用いる方が電極ユニットの安定性が高く不良率も低下できる。電極ユニットが 2 個になると、リチウム極を 3 箇所に配置させるのが簡便であり、さらにリチウムイオンの担持時間が短く、端子溶接も簡便で望ましい。

【0114】

(実施例 2)

実施例 1 と同様に正極、負極の対向面が 20 層になるよう電極を積層し、電極ユニットを 2 ユニット得た。尚、各電極ユニットにはそれぞれ正極は 10 枚、負極は 11 枚用いた。正極活物質重量は負極活物質重量の 1.4 倍である。

【0115】

リチウム極として、リチウム金属箔 ($82\ \mu\text{m}$ 、 $6.0 \times 7.5\ \text{cm}^2$ 、 $100\ \text{mAh/g}$ 相当) を厚さ $80\ \mu\text{m}$ のステンレス網の片面に圧着したものを 2 枚、リチウム金属箔 ($164\ \mu\text{m}$ 、 $6.0 \times 7.5\ \text{cm}^2$ 、 $200\ \text{mAh/g}$ 相当) を片面に圧着したものを 1 枚得た。

【0116】

2 つの電極ユニットの間に $164\ \mu\text{m}$ のリチウム金属を圧着したリチウム極を電極ユニットに対向するように配置し、さらに上部と下部に $82\ \mu\text{m}$ のリチウム金属を片面に圧着したリチウム極を配置することにより三極積層ユニットを得た。尚、リチウム金属を圧着した面を積層ユニットと対向するように配置した。三極積層ユニット作製以降は実施例 1 と同様にしてフィルム型キャパシタを 4 セル組み立てた (セル内のリチウム金属はいずれも $400\ \text{mAh/g}$ 相当)。

【0117】

セル組み立て後 20 日間放置後に 1 セル分解したところ、リチウム金属は無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに $66.0\ \text{F/g}$ の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。

【0118】

実施例 1 と同様に $4000\ \text{mA}$ の定電流でセル電圧が $3.6\ \text{V}$ になるまで充電し、その後 $3.6\ \text{V}$ の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、 $400\ \text{mA}$ の定電流でセル電圧が $1.9\ \text{V}$ になるまで放電した。この $3.6\ \text{V} - 1.9\ \text{V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。結果を表 5 に示す。ただし、データは 3 セルの平均である。

【0119】

【表 5】

	容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例 2	391	12.2

【0120】

上記測定終了後に正極と負極を短絡させ正極の電位を測定したところ、 $0.95\ \text{V}$ であり、 $2.0\ \text{V}$ 以下であった。正極と負極を短絡させた時の正極電位が $2.0\ \text{V}$ 以下になるよう負極および／または正極に予めリチウムイオンを担持させることにより、高いエネルギー密度を有したキャパシタが得られた。

【0121】

実施例 1 ではリチウム極の集電体として銅箔を用いていたため、電極ユニット間に配置するリチウム極は集電体の両面に圧着しなければならなかった。これは、両方の電極ユニットにリチウムイオンを均等に供給するためである。一方、実施例 2 ではリチウム極の集電体に表裏面を貫通する孔を有したステンレス網を用いていることから、リチウム金属を片面に圧着したリチウム極を電極ユニット間に配置しても、リチウム極の集電体に遮断されることなく両方の電極ユニットにリチウムイオンを供給することができる。リチウム極の集電体の片面にリチウム金属を圧着する方が、両面に圧着するよりも工程が簡略化され好ましい。さらに、リチウム金属を片面に圧着する場合は、両面に圧着するリチウム金属の 2 倍の厚みのリチウム金属箔を用いることになるが、リチウム金属箔の生産上、厚い箔の方が生産性が高くコストも低いことからより好ましい。

【0122】

(実施例3)

リチウム極の集電体に20 μ mの銅箔を用いる以外は実施例2と同様にフィルム型キャパシタを5セル組み立てた(セル内のリチウム金属はいずれも400mA \cdot h/g相当)。

【0123】

セル組み立て後20日間放置後に1セル分解したところ、電極ユニット間に配置したリチウム極のリチウム金属が一部残っていたが、上部、下部に配置したリチウム極のリチウム金属は無くなっていた。さらに20日間放置後に1セル分解したところ、リチウム金属は完全になくなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに650F/gの静電容量を得るためのリチウムイオンが予備充電されたと判断した。負極の静電容量は正極の静電容量の7.2倍となる。

【0124】

実施例1と同様に4000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、400mAの定電流でセル電圧が1.9Vになるまで放電した。この3.6V-1.9Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。結果を表6に示す。ただし、データは3セルの平均である。

【0125】

【表6】

	容量 (mA \cdot h)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例3	342	10.6

【0126】

上記測定終了後に正極と負極を短絡させ正極の電位を測定したところ、1.1Vであり、2.0V以下であった。正極と負極を短絡させた時の正極電位が2.0V以下になるよう負極および/または正極に予めリチウムイオンを担持させることにより、高いエネルギー密度を有したキャパシタが得られたものの、実施例1、2および比較例1、2よりも低い値となった。

【0127】

リチウム極の集電体に銅箔を用い、片面にリチウム金属を圧着した場合でも、電極ユニットを2ユニット作製し、ユニット間にリチウム極を配置することは工程上簡便であったが、所定の容量(実施例2と同程度)を得ることができなかった。測定終了後アルゴンボックス内にてセルを分解し、2つのユニットを個別に容量測定したところ、中心に配置していたリチウム極のリチウム金属を圧着していた面に対向していた電極ユニットの容量は高かったのに対し、もう片方の電極積層ユニットの容量は低いことがわかった。これは、中心のリチウム極の集電体が表裏貫通する孔を有しない銅箔を用いていたため、リチウム金属を圧着していた面に対向していた電極ユニットの負極には660F/gの静電容量を得るための所定量(400mA \cdot h/g)以上のリチウムイオンが担持され、逆に片方の電極ユニットの負極には660F/gの静電容量を得るのに必要な所定量(400mA \cdot h/g)のリチウムイオンは担持されなかったと考えられる。

【0128】

(比較例3)

セル内にリチウム極を配置させない以外は実施例1と同様にフィルム型キャパシタを4セル組み立てた(負極に予めリチウムイオンは担持されない)。

【0129】

1セル使用して容量測定をするために実施例1と同様に4000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電したところ、ガス発生し測定できなかった。残り3セルに対し、4000mAの定電流でセル電圧が2.8Vになるまで充電し、その後2.8Vの定

電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、400mAの定電流でセル電圧が1.4Vになるまで放電した。この2.8V－1.4Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。結果を表7に示す。ただし、データは3セルの平均である。

【0130】

【表7】

	容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
比較例3	104	2.5

【0131】

上記測定終了後に正極と負極を短絡させ正極の電位を測定したところ、3.5Vであった。正極と負極を短絡させた時の正極電位が2.0V以下になるように、負極および／または正極に予めある程度のリチウムイオンを担持させなければ、高いエネルギー密度を有するキャパシタは得られない。

【産業上の利用可能性】

【0132】

本発明のリチウムイオンキャパシタは、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの駆動用または補助用蓄電源として極めて有効である。また、電動自転車、電動車椅子などの駆動用蓄電源、ソーラーエネルギーや風力発電などの各種エネルギーの蓄電装置、あるいは家庭用電気器具の蓄電源などとして好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0133】

【図1】本発明に係るリチウムイオンキャパシタを構成する好ましい電極ユニットの正面図である。

【図2】本発明に係る好ましい実施形態であるリチウムイオンキャパシタの模式図である。

【図3】一部を切り欠いた負極の斜視図である。

【図4】本発明に係る他の好ましい実施形態であるリチウムイオンキャパシタの模式図である。

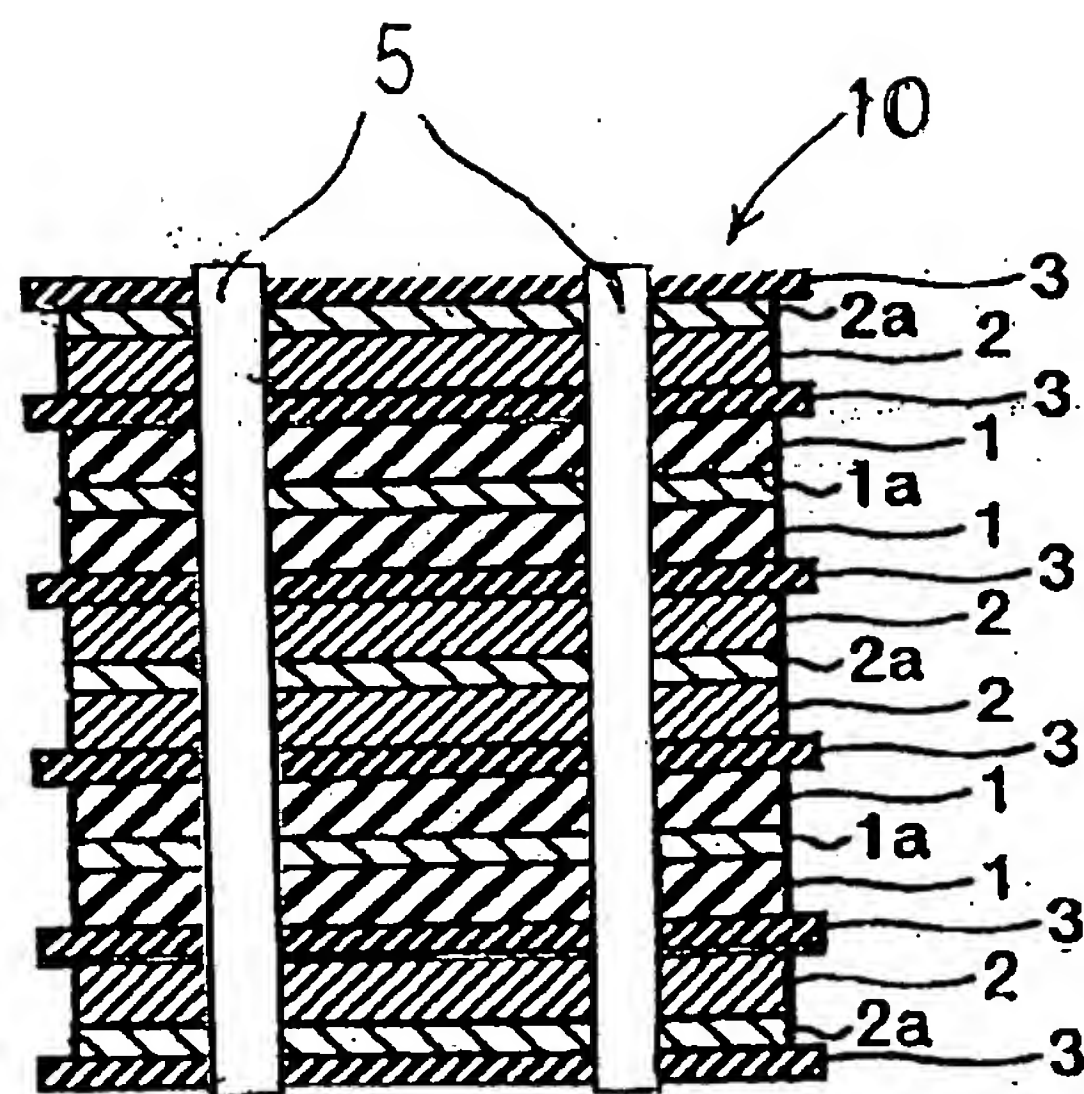
【図5】本発明の実施形態であるリチウムイオンキャパシタの斜視図である。

【図6】本発明の他の実施形態に係るリチウムイオンキャパシタの断面説明図である。

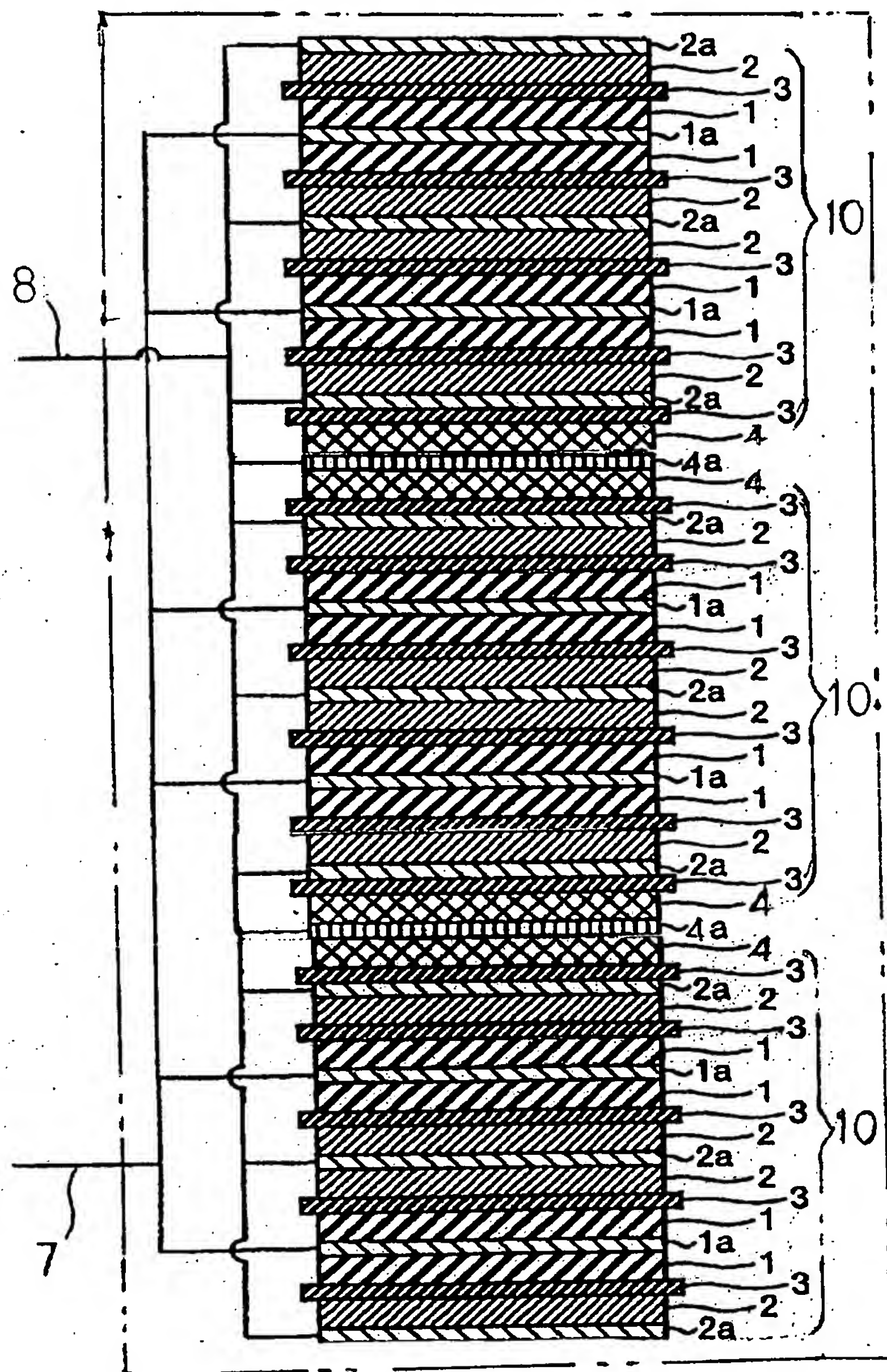
【符号の説明】

【0134】

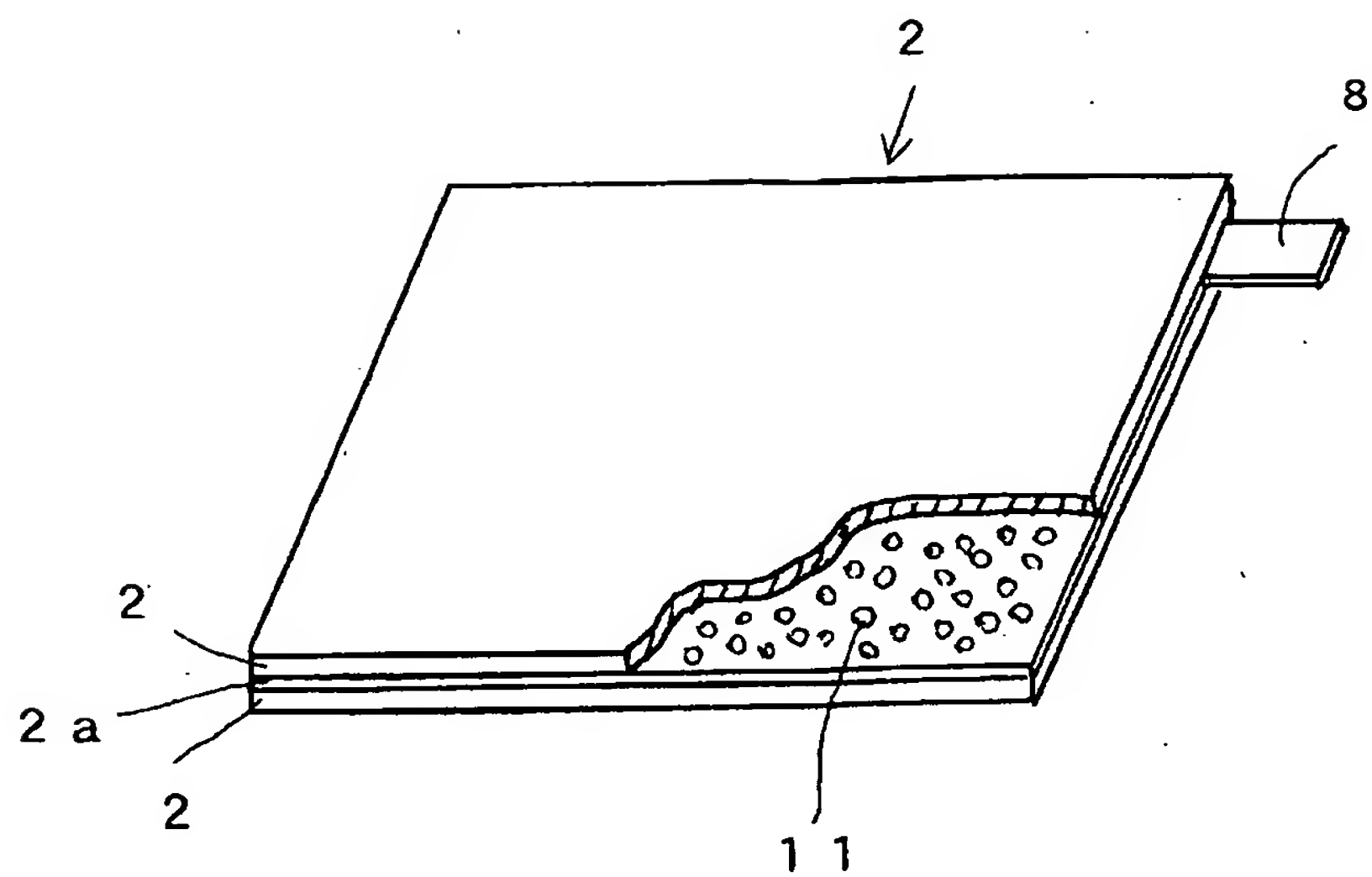
- | | | |
|-------------|----------|----------|
| 1：正極 | 1a：正極集電体 | 2：負極 |
| 2a：負極集電体 | 3：セパレータ | 4：リチウム金属 |
| 4a：リチウム極集電体 | 5：テープ | 6：外装容器 |
| 7：正極端子 | 8：負極端子 | 9：取出し部 |
| 10：電極ユニット | 11：孔 | |



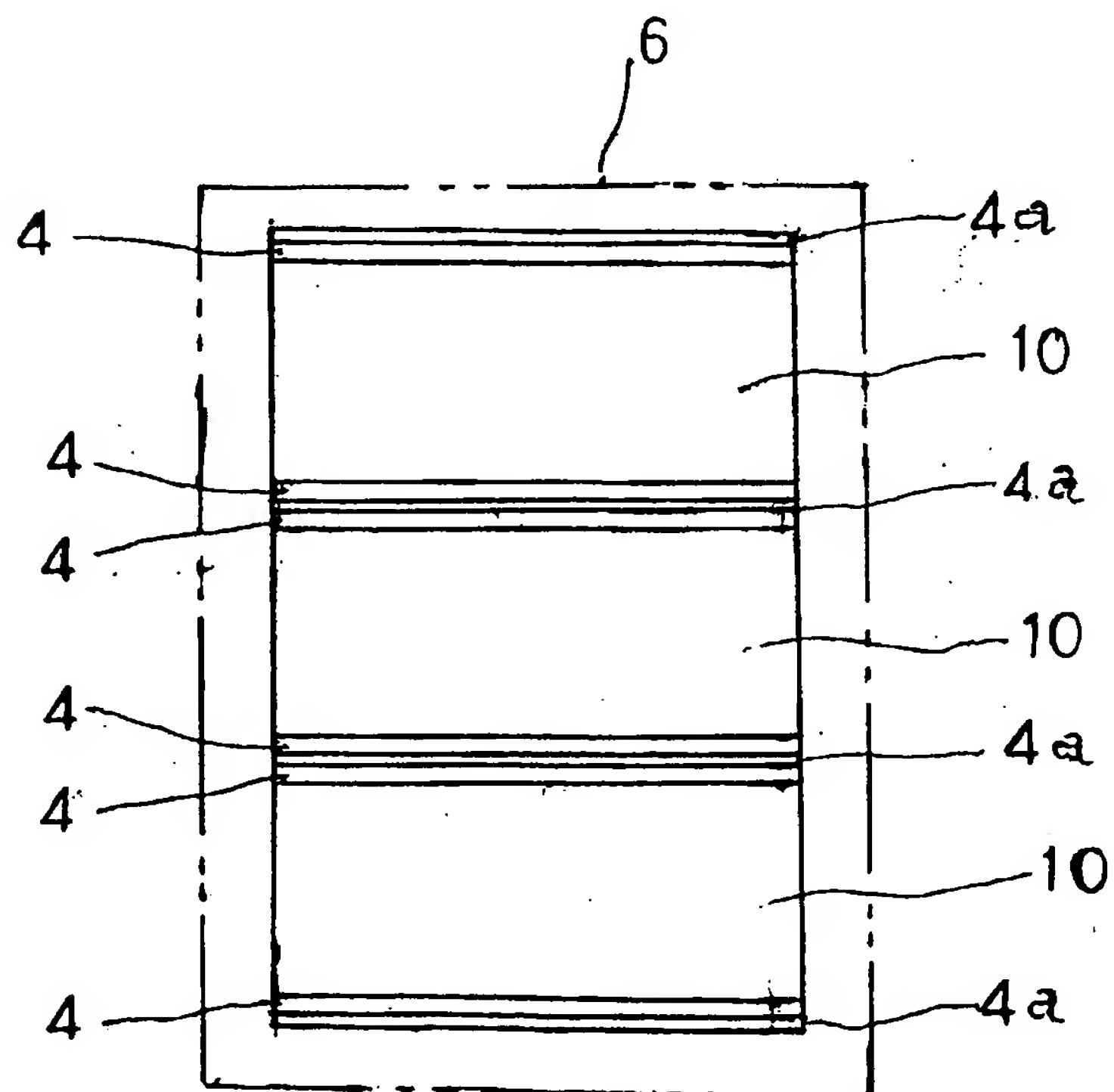
【図 2】



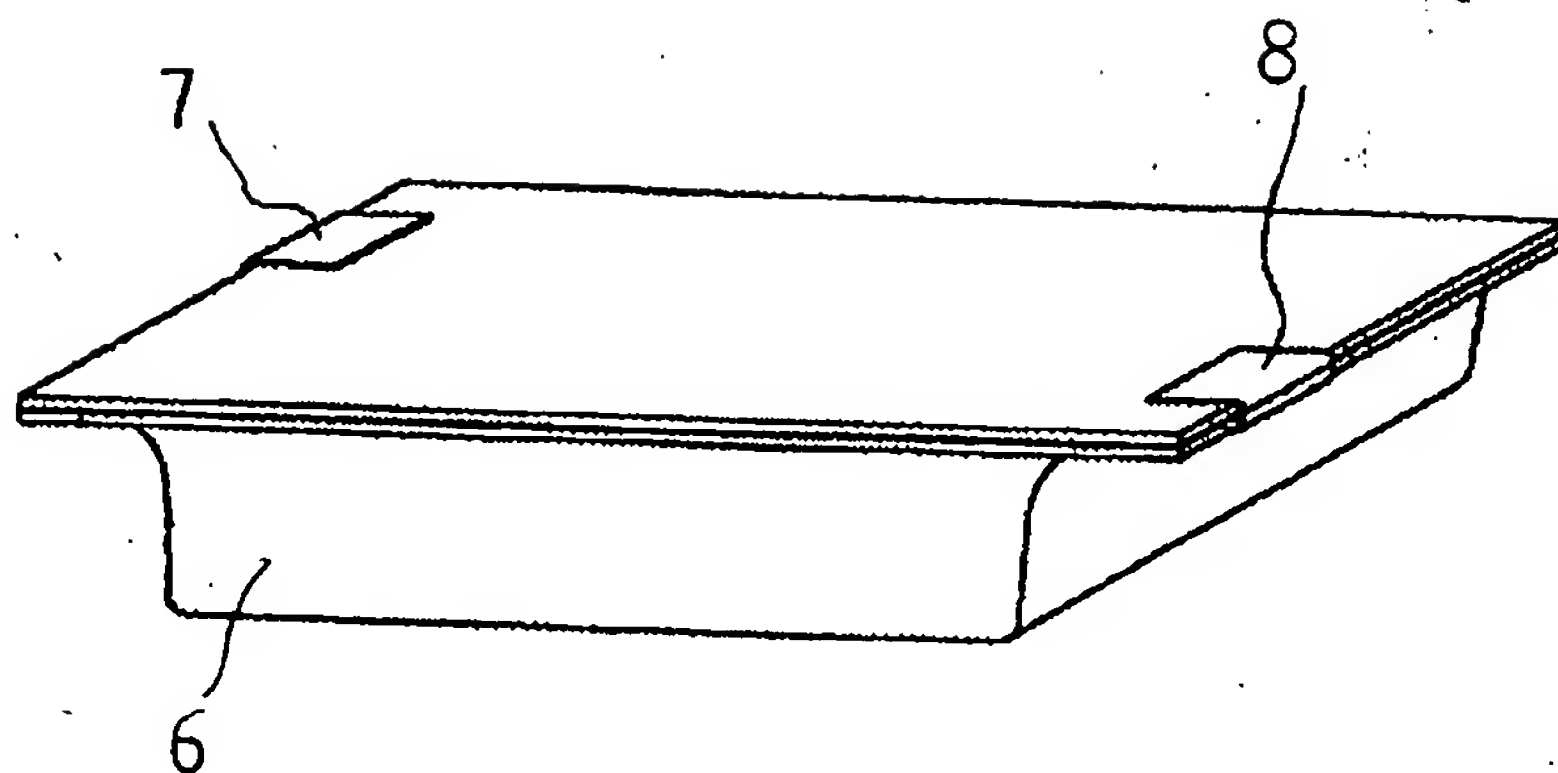
【図 3】



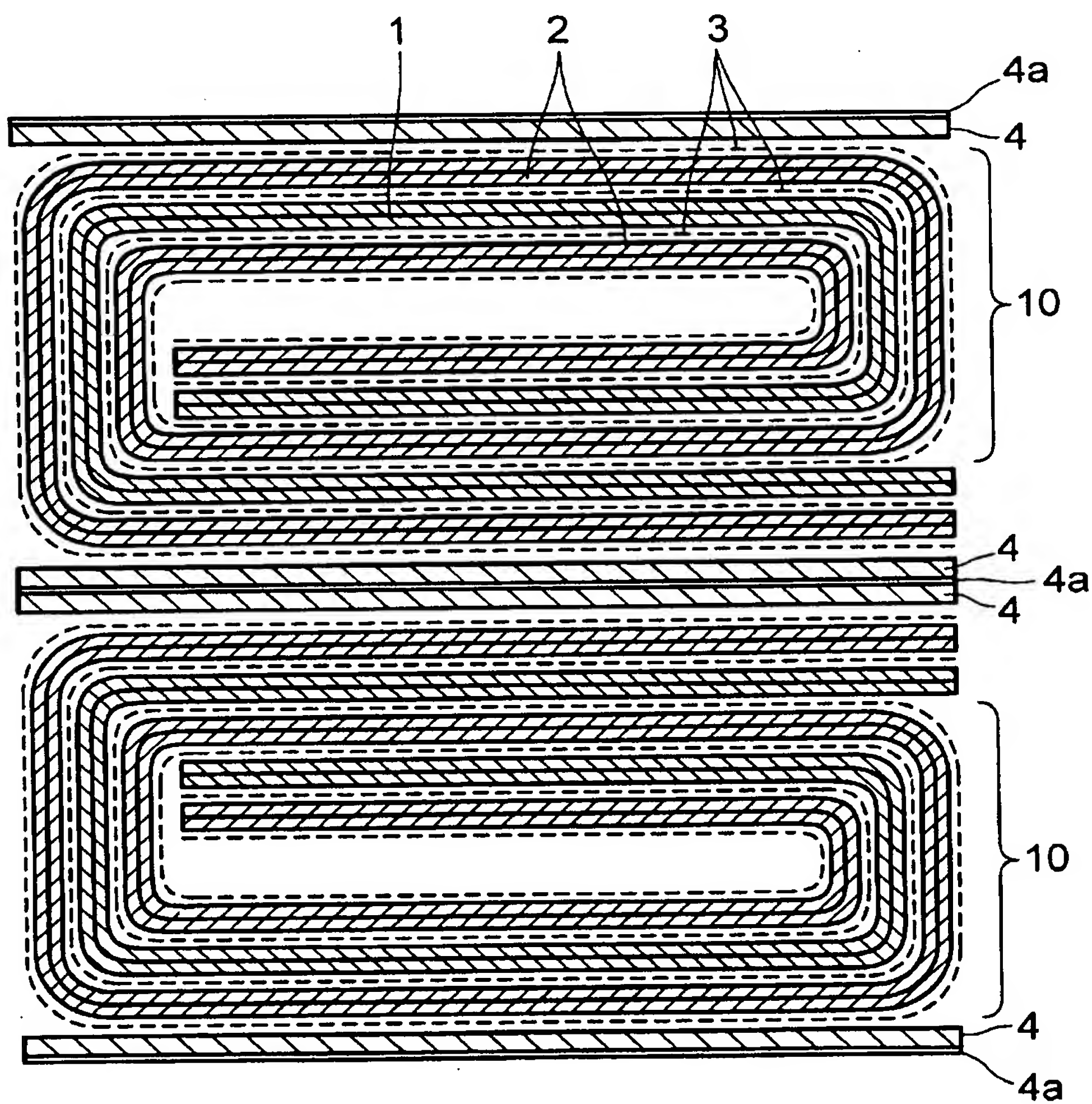
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エネルギー密度、出力密度が高い高容量のリチウムイオンキャパシタを提供する

【解決手段】 正極1、負極2および電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒液を備え、正極活物質がリチウムイオンおよび／またはアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、かつ負極活物質がリチウムイオンおよびアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極および負極電位が2.0 V以下となるリチウムイオンキャパシタであって、セパレータ3を介して交互に積層した正極1と負極2で電極ユニット10を構成し、セルは2個以上の電極ユニットで構成され、電極ユニット間にリチウム金属4が配置されており、リチウム金属と負極および／または正極との電気化学的接触により予め負極および／または正極にリチウムイオンを担持する。

【選択図】 図2

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 3 4 8

19900809

新規登録

東京都新宿区西新宿一丁目7番2号

富士重工業株式会社